

POLY(ALKYL SUBSTITUTED-2,5-PYRIMIDIN-DIYL) AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP7196780

Publication date: 1995-08-01

Inventor: YAMAMOTO RYUICHI; TAKAHASHI HIROSHI

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- international: C09K9/02; C08G61/10; C08G61/12; H01L51/50;
C09K9/02; C08G61/00; H01L51/50; (IPC1-7):
C08G61/12; C09K9/02

- European:

Application number: JP19930352789 19931229

Priority number(s): JP19930352789 19931229

Report a data error here

Abstract of JP7196780

PURPOSE: To obtain the subject pyrimidin-diyl having solubilities in various solvents, a good adhesion property to a metal surface of an electrode and to a base plate, a good film forming property and capable of manifesting an electric conductivity by n-type doping, by subjecting a condensation polymerization by adding a zero valent nickel complex as a dehalogenating agent to a specific pyrimidine compound. **CONSTITUTION:** This pyrimidin-diyl having a repeating unit of a substituted-2,5-pyrimidin-diyl of the formula (each one of R1 and R2 is H, a lower alkyl and at least one of R1 and R2 is an alkyl) and an average molecular degree (n) of 10-1000, is obtained by subjecting a condensation polymerization of (A) 2, 5-dihalogeno-4 and/or 6-alkyl substituted-pyrimidine by adding (B) a zero valent nickel complex as a dehalogenating agent. Further, as the component (B), e.g. bis(1,5-cyclooctadiene) nickel is preferably used.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196780

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/12	N L J			
C 0 9 K 9/02		Z		

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-352789	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月29日	(72) 発明者	山本 隆一 神奈川県横浜市緑区荏田南4-26-18
		(72) 発明者	高橋 浩 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一

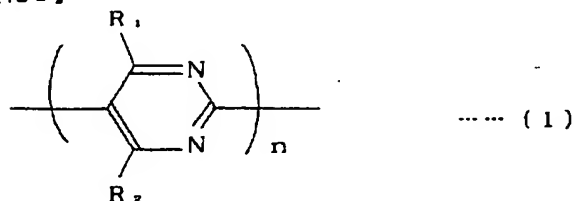
(54) 【発明の名称】 ポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) 及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 種々の溶媒への溶解性があり、電極の金属面及び基板との接着性が良好であり、成膜性に優れ、かつn型ドーピングによって電気伝導性を発現する新規な有機導電体。

【構成】 一般式 (1)

【化1】

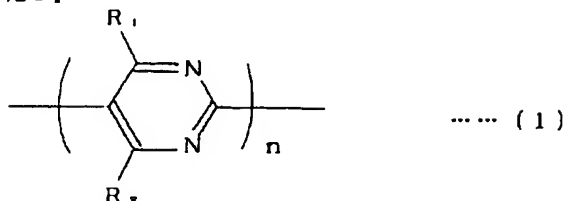


(式中、R₁、R₂ はそれぞれ水素または低級アルキル基を示し、R₁ と R₂ の少なくとも一方がアルキル基) を繰り返し単位としたポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)

【化 1】



(式中、R₁、R₂ はそれぞれ水素または低級アルキル基を示し、R₁ と R₂ の少なくとも一方がアルキル基である。) で表される置換-2, 5-ピリミジンジイルを繰り返し単位とし、平均重合度 n が 10 ~ 1000 の範囲にあるポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)。

【請求項 2】 請求項 1 記載のポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) を化学的または電気化学的に n 型ドーピングした n 型導電性高分子。

【請求項 3】 2, 5-ジハロゲノ-4 および/または 6 アルキル置換-ピリミジンにゼロ価ニッケル錯体を脱ハロゲン化剤として加え、重縮合反応させることを特徴とするポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 記載のポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) の導電性高分子を用いたエレクトロルミネッセント材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機溶媒可溶性で賦形性に優れ、耐熱性があり、基板面との高い接着性を有し、かつ良好な n 型ドーピング能を有する新規なバイ共役系導電性高分子とその合成法に関するものである。バイ共役系導電性高分子は特徴ある物理的、電気的特性を有し、電池、表示素子、発光素子、光電変換素子、センサー、OPC 電極、修飾電極、太陽電池、トランジスタ等各種デバイスに有用である。

【0002】

【従来の技術】 バイ共役系導電性高分子には、p 型ドーパント等によって酸化され正孔が電気伝導の主役を演じる p 型有機導電体と、n 型ドーパント等によって還元され電子が電気伝導の主役を演じる n 型有機導電体とがある。前者の例としては、ポリ (2, 5-チエニレン)、ポリ (2, 5-ピロリレン)、ポリ (パラフェニレンビニレン) 等数多くあり、研究開発が進んでいるが、後者の導電性高分子の例は極めて少ない。

【0003】 電子伝導体である n 型有機導電体は、電子輸送層として利用が期待でき、発光素子、OPC 電極等への広範な用途が期待されるだけにその開発が切望されているのである。

【0004】 ケミストリー レターズ、1988 年、1

53 ~ 154 頁に記載されているポリ (2, 5-ピリミジンジイル) はその数少ない n 型有機導電体の例である。ポリマーの主鎖にピリミジン環を導入すると、ピリミジン環中の窒素原子が電子吸引力であるため高分子化合物として n 型導電になり易い。しかし、ここで合成されたアルキル置換されていないポリ (2, 5-ピリミジンジイル) はこれを溶解できる溶媒は濃塩酸等の特殊な溶媒に限られているうえ、電極との接着性が悪く、薄膜として用いる電子デバイスへの利用が加工性の面で制限されることが問題となっていた。

【0005】

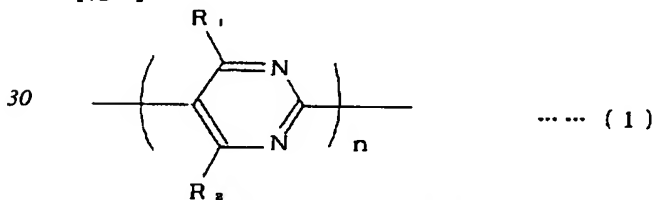
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、種々の溶媒への溶解性があり、電極の金属面及び基板との接着性が良好であり、成膜性に優れ、かつ n 型ドーピングによって電気伝導性を発現する新規な有機導電体、その製造方法並びにそれを用いたエレクトロルミネッセント材料を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前述の n 型有機導電体ポリ (2, 5-ピリミジンジイル) の問題を解決すべく鋭意研究を行った結果、一般式 (1) で表される、ポリ (2, 5-ピリミジンジイル) のピリミジン環にアルキル置換基を導入した繰り返し単位を有するポリマーが上記の目的を達成することを見だし、本発明に到ったものである。

【0007】 即ち、本発明は一般式 (1)

【化 2】



(式中、R₁、R₂ はそれぞれ水素または低級アルキル基を示し、R₁ と R₂ の少なくとも一方がアルキル基である。) で表される置換-2, 5-ピリミジンジイルを繰り返し単位とし、平均重合度 n が 10 ~ 1000 の範囲にあるポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) および 2, 5-ジハロゲノ-4 及び/または 6 アルキル置換-ピリミジンにゼロ価ニッケル錯体を脱ハロゲン化剤として加え、重縮合反応させるポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) の製造方法、並びに該ポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) の n 型導電性高分子を用いたエレクトロルミネッセント材料に関する。

【0008】 本発明のポリ (アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル) を製造する方法はいくつかあり、特に限定はされない。例えば、グリニヤール試薬を経由して重合する方法、酸化剤による酸化重合法、ゼロ価ニッケル錯体を用いて脱ハロゲン化重縮合する方法等が挙げら

れる。

【0009】グリニヤール試薬を経由して重合する方法としては、例えばケミストリー レターズ353~356頁(1977年)に掲載してある方法がある。

【0010】テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒中においてマグネシウムをジハロゲノールアルキル置換-ピリミジンと反応させグリニヤール試薬を合成し、この試薬とジハロゲノールアルキル置換-ピリミジンをジクロロ[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィン)プロパン] ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン) ニッケル、ビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル等の触媒存在下で重合させる方法である。

【0011】酸化剤による酸化重合法は、例えばテトラヒドロロン レターズ 472頁(1962年)に掲載の、コバシク法が一般的で簡単である。即ち三塩化アルミニウム、三塩化鉄等のようなルイス酸を触媒とし、塩化第二銅を酸化剤とする縮合反応である。この方法では重合度が低く、分岐していたり架橋している可能性がある。

【0012】この中で収率、重合体の分子量等の点で、ケミストリー レターズ、1988年、153~154頁に記載されているゼロ価ニッケル錯体を用いて脱ハロゲン化重縮合する方法が効率的で好ましい。この反応は、例えば不活性雰囲気にした反応容器中に原料に対して1モル以上のビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、ビス(2, 2'-ビピリジル) ニッケル、(2, 2'-ビピリジル) (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、またはテトラキス(トリフェニルホスフィン) ニッケル等のゼロ価ニッケル錯体を加える。使用するニッケル錯体によっては、反応性向上のために、2, 2'-ビピリジル、ホスフィン等の配位子を加えることもある。続いて、N, N-ジメチルホルムアミド、トルエン等を溶媒として加える。最後に溶媒に溶解した2, 5-ジハロゲノールアルキル置換-ピリミジン等の原料を加え、攪拌、加熱する。加熱温度はニッケル錯体が分解しない程度である60℃、加熱時間は12時間以上が好ましい。反応溶液はアンモニア水に注ぎ、得られた物質をアンモニア水、メタノール等で洗浄する。

【0013】この重合方法はほとんどの2, 5-ジハロゲノールアルキル置換-ピリミジンを重縮合することができ、しかも目的物を収率良く合成できる。

【0014】モノマーである2, 5-ジハロゲノールアルキル置換-ピリミジンの合成は、例えば市販品である2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン塩酸塩を出発原料とする場合、適当な塩基によって中和して2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジンとし、臭素やN-ブロモコハク酸イミド等によって5位を臭素化し、三臭化リン、オキシ臭化リン等によってヒドロキシル基を臭素化し、2, 5-ジブロモ-4, 6-ジメチルピリミジンを得る。このようにしてジハロゲノールピリミジン誘導

体を得ることができる。

【0015】このポリ(2, 5-ピリミジンジイル)誘導体は、ピリミジン環に置換したアルキル鎖の炭素数が1個以上4個程度まででクロロホルム、ジメチルスルフォキサイド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、クレゾール、N-メチルピロリドン等の種々の有機溶媒に可溶となり、フィルムの成形が極めて容易となる。例えばこの溶液からスピンコート等によってガラス板等の上に塗布、乾燥して得られたフィルムは、ガラス板等から剥離することにより可撓性のフィルムとして得ることができる。これらのフィルムは空气中に放置しても安定である。

【0016】このポリ(アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)は、電子供与体を加えることにより高分子内に電子を多数発生させ、その電子がキャリアとなり高導電化することができる。

【0017】このドーピング方法には、還元剤を溶液中や気相中で直接高分子に接触させる化学的方法や、電気化学的に還元(ドーピング)させる方法がある。

【0018】例えば化学的n型ドーピングでは、ポリ(アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)をナトリウムナフタレニド、ブチリチウムなどの還元剤と溶液中で反応させることにより達成される。これらの還元剤は、還元力が大きいものが好ましい。

【0019】電気化学的n型ドーピングは、ポリ(アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)を電極に担持させ、 $(CH_3)_4NBF_4$ 、 $LiBF_4$ 等の電解溶液中で電位を負に印加することにより電解液中のカチオンが高分子中に添加され達成される。

【0020】ポリ(アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)のn型ドーピングされた状態は従来のn型導電性高分子と比較して安定である。

【0021】以上に記述したようにポリ(アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)は、溶媒に可溶なn型有機導電体であることを最大の特徴としている。

【0022】更にこの溶解性を利用して単層エレクトロルミネッセンス素子の導電性膜上に本ポリマーの溶液をコーティングし、電子輸送層を形成させるときは単層のエレクトロルミネッセンス素子と比較して発光輝度を向上させることができる。

【0023】

【作用】本発明のポリ(アルキル置換-2, 5-ピリミジンジイル)は、有機溶媒に不溶性のためポリマーとしての賦形性、電極あるいは基板面との接着に問題はあっても高分子としては優れた性能を有するポリ(2, 5-ピリミジンジイル)のピリミジン環に炭素数1~4位の低級アルキル基を導入することにより有機溶媒に対する溶解性を付与したものである。

【0024】アルキル置換をしないポリ(2, 5-ピリミジンジイル)は塩酸等に溶解し、ガラス等の基板に塗

布して乾燥すると、膜厚が厚いときは一部が剥離してフィルム形成は困難であるが、本発明のポリマーは有機溶媒に溶解するため、塗装成膜が容易であり、厚いフィルムも薄いフィルムも容易に成形することができる。なお、本ポリマーは熱天秤(TG)の測定の結果、400℃位まで重量変化が認められず極めて高い耐熱性を有するポリマーである。

【0025】

【実施例】次に本発明の方法について代表的な例を挙げて更に説明する。

(実施例1)

〔2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジンの合成〕市販品の2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン塩酸塩16.00g(100.0mmol)を蒸留水200mlに溶解させ、それに水酸化ナトリウム4.00g(100.0mmol)を蒸留水100mlに溶解させたものを加えた。ロータリーエバポレーターにより水を除去し、減圧乾燥した。続いてクロロホルムに溶解させ、不溶の塩化ナトリウムを濾過し、クロロホルムをロータリーエバポレーターにて除去し目的物である2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン12.02g(96.7mmol)を得た。¹H-NMR測定による各水素のピークの帰属は次のとおりである；2.38ppm(singlet)(メチル基の水素)、6.43ppm(singlet)(ピリミジン環5位の水素)。この物質の元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

【0026】〔5-ブロモ-2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジンの合成〕2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン1.24g(10.0mmol)をクロロホルム20mlに溶解させ、続いてN-ブロモコハク酸イミド1.78g(10.0mmol)を加えた。20分間室温で撹拌した後、室温でクロロホルムを減圧除去した。減圧乾燥後、酢酸エチル20ml中で20分間沸騰させ、放冷後、濾過した。濾過したものをエタノールから再結晶して目的物である、5-ブロモ-2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン1.09g(5.37mmol)を得た。¹H-NMR測定による水素のピークの帰属は次のとおりである；2.57ppm(singlet)(メチル基の水素)。この物質の元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

【0027】〔2, 5-ジブロモ-4, 6-ジメチルピリミジンの合成〕不活性雰囲気にした反応容器にオキシ臭化リン4.30g(15.0mmol)、5-ブロモ-2-ヒドロキシ-4, 6-ジメチルピリミジン2.03g(10.0mmol)、三臭化リン5.70ml(60.0mmol)を入れた。冷却器をつけ130℃で45分還流した。反応溶液を室温まで冷却して200gの水に注いだ。水酸化ナトリウム水溶液で中和して、

酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去して減圧乾燥した。シリカゲルカラム(酢酸エチル/ヘキサン=5%)で精製して、目的物である2, 5-ジブロモ-4, 6-ジメチルピリミジン0.16g(0.6mmol)を得た。¹H-NMR測定による水素のピークの帰属は次のとおりである；2.64ppm(singlet)(メチル基の水素)。この物質の元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲内で一致していた。

10 【0028】〔ポリ(4, 6-ジメチル-2, 5-ピリミジンジイル)の合成〕不活性雰囲気中の反応容器に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル0.74g(2.69mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド30ml、2, 2'-ビピリジン0.406g(2.60mmol)、1, 5-シクロオクタジエン0.466mlをこの順序で加え、撹拌した。別の容器を不活性雰囲気にし、2, 5-ジブロモ-4, 6-ジメチルピリミジン0.5318g(2.00mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド10mlを加え、撹拌、溶解した。
20 この2つの溶液を混合し、不活性雰囲気を保ちつつ、60℃で48時間加熱した。反応溶液をアンモニア水に注ぎ、撹拌洗浄した。クロロホルムで抽出し、クロロホルム層をエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルムを除去後、減圧乾燥してポリ(4, 6-ジメチル-2, 5-ピリミジンジイル)0.18g(収率84.0%)を得た。クロロホルムに溶解し、GPC測定したところ、ポリスチレン換算で平均分子量7000のポリマーであった。¹H-NMR測定による水素のピークの帰属は次のとおりである；1.3ppm(メチル基の水素)。元素分析の結果は次のとおり；炭素：66.22%(理論値67.91%)、水素：7.51%(理論値5.70%)、窒素：5.38%(理論値26.39%)、酸素：0.01%以下。

【0029】(実施例2)

【電気化学的n型ドーピング】実施例1で得たポリ(4, 6-ジメチル-2, 5-ピリミジンジイル)のクロロホルム溶液を白金電極上に塗布(フィルム厚さ1μm)し、白金を対照極、銀/塩化銀を参照極として0.5M (Bu)₄NBF₄/CH₃CN中でサイクリックボルタメトリー法により酸化還元電位を調べた。その結果、-2.1V vs Ag/Ag⁺付近に(Bu)₄N⁺のドーピング、アンドーピングに伴う酸化還元反応が見られた。ドーピング前の試料は電気伝導度1×10⁻⁸S/cm以下であったのに対し、ドーピング後のそれは1×10⁻³S/cmであった。

【0030】(実施例3)

【化学的n型ドーピング】実施例1で得たポリ(4, 6-ジメチル-2, 5-ピリミジンジイル)をナトリウムナフタレニドのテトラヒドロフラン溶液に8時間浸透して、その後50℃で1時間減圧乾燥し、ナトリウムによ

るn型ドーピングを行った。このドーピングした試料の電気伝導度を4端子法によって測定した。その結果、ドーピング前の試料の電気伝導度 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ に対して、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ となった。

【0031】(実施例4)

〔ポリ(4-メチル-2, 5-ピリミジンジイル)の合成〕〔2-アミノ-4-メチル-5-ブロモピリミジンの合成〕クロロホルム150mlに市販品の5.45g(50.0mmol)の2-アミノ-4-メチルピリミジンを溶解させた。8.40g(50.0mmol)のN-ブロモはく酸イミドを加え、室温で30分搅拌した。溶媒を留去した後、50mlの酢酸エチルを加え15分間煮沸した。室温まで冷却後、白色沈殿を濾取して、エタノールから再結晶して目的物である6.75g(35.9mmol)の2-アミノ-4-メチル-5-ブロモピリミジンを得た。¹H-NMR測定による結果は次のとおりである；2.48ppm(singlet)(メチル基の水素)、4.42ppm(singlet)(アミノ基の水素)、6.24ppm(doublet)(ピリミジン環5位の水素)、7.51ppm(doublet)(ピリミジン環6位の水素)。元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲で一致していた。

【0032】〔2, 5-ジブロモ-3-メチルピリミジンの合成〕不活性雰囲気にした反応容器に48%臭酸10mlを入れ、-5℃に冷却した。1.88g(10.0mmol)の2-アミノ-4-メチル-5-ブロモピリミジンを加え、30分搅拌した。臭素1.17mlを滴下、30分搅拌した。亜硝酸ナトリウム水溶液(亜硝酸ナトリウム1.93g、蒸留水2.6ml)を滴下、1時間搅拌した。反応溶液を室温に戻し、更に1時間搅拌した。液温が20℃を越えないように水酸化ナトリウム水溶液で弱塩基性にした。クロロホルムで抽出、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水し、溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、酢酸エチル：ヘキサン=1：9)で精製して、1.61g(6.4mmol)の黄色固体である2, 5-ジブロモ-3-メチルピリミジンを得た。¹H-NMR測定による結果は次のとおりである；2.45ppm(singlet)(メチル基の水素)、8.22ppm(singlet)(ピリミジン環6位の水素)。元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲で一致していた。

【0033】〔ポリ(4-メチル-2, 5-ピリミジンジイル)の合成〕不活性雰囲気下の反応容器に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル0.74g(2.69mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド30ml、2, 2'-ビピリジン0.406g(2.60mmol)、1, 5-シクロオクタジエン0.466mlをこの順序で加え、搅拌した。別の容器を不活性雰囲気にし、2, 5-ジブロモ-3-メチルピリミジン0.504g(2.00mmol)、N, N-ジメチル

ホルムアミド10mlを加え、搅拌、溶解した。この2つの溶液を混合し、不活性雰囲気を保ちつつ、60℃で48時間加熱した。反応溶液をアンモニア水に注ぎ、搅拌洗浄した。沈殿を濾取してアンモニア水、メタノールで洗浄を繰り返した。最小限の蟻酸に溶解させ、アンモニア水に滴下して再沈殿を行った。得られた固体をエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水溶液で洗浄した。最後にメタノールで洗浄して、減圧乾燥してポリ(4-メチル-2, 5-ピリミジンジイル)0.15g(80%)を得た。クロロホルムに溶解し、GPC測定したところ、平均分子量9500の高分子であった。¹H-NMR測定による結果は次のとおりである；1.3ppm(メチル基の水素)、8.1ppm(ピリミジン環6位の水素)。元素分析の結果は次のとおり；炭素64.83%(理論値65.21%)、水素4.97%(理論値4.38%)、窒素29.69%(理論値30.41%)、臭素0.01%以下。

【0034】(実施例5)

〔電気化学的ドーピング〕実施例4で得たポリ(4-メチル-2, 5-ピリミジンジイル)の3重量%クロロホルム溶液を白金電極上に塗布し(約1μm)、白金を対照極、銀/塩化銀を参照極として0.5M(Bu)₄NBF₄/CH₃CN中でサイクリックボルタメトリー法により、酸化還元電位を調べた。その結果、-2.3V vs. Ag/Ag⁺付近に(Bu)₄⁺のドーピング、アンドーピングに伴う酸化還元反応が見られた。

【0035】(実施例6)

〔化学的n型ドーピング〕実施例4で得たポリ(4-メチル-2, 5-ピリミジンジイル)を厚さ1μmの均一なフィルムに加工して、ナトリウムナフタレニドのテトラヒドロフラン溶液に8時間浸透して、その後50℃で1時間減圧乾燥し、ナトリウムによるn型ドーピングを行った。このドーピングした試料の電気伝導度を4端子法によって測定した。その結果、ドーピング前の試料の電気伝導度 $1 \times 10^8 \text{ S/cm}$ 以下であるのに対して、ドーピング後の試料は $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。

【0036】(実施例7)

〔エレクトロルミネッセント材料の製造〕エレクトロルミネッセント材料として、文献記載の方法(F. E. Karasz; J. Polymer Sci. Polymer Chemistry, 26, 3241(1988))により合成したポリ(パラフェニレンビニレン)の前駆体であるポリ(パラキシリレンジメチルスルホニウムクロリド)の1重量%水溶液をITOガラス上に塗布後、窒素雰囲気下、150℃で2時間加熱することによりポリ(パラフェニレンビニレン)膜を形成した。この上に実施例1で得られたポリ(4, 6-ジメチル-2, 5-ピリミジンジイル)の3重量%クロロホルム溶液を1000rpmで回転塗布した後、減圧乾燥して電子輸送層を形成した。これに、電極としてアルミニウム

を真空蒸着し、エレクトロルミネッセンス素子を作成した。ITOガラスを正極、アルミニウムを負極として5Vの直流電圧を印加したところ、ポリ（パラフェニレンビニレン）のみの単層エレクトロルミネッセンス素子と比較して発光輝度が約20%向上した。

【0037】（実施例8）

〔エレクトロルミネッセント材料の製造〕エレクトロルミネッセント材料として、実施例7と同様にしてITOガラス上にポリ（パラフェニレンビニレン）膜を形成後、その上に実施例4で得られたポリ（4-メチル-2,5-ピリミジンジイル）の3重量%クロロホルム溶液を1000rpmで回転塗布した後、減圧乾燥して電子輸送層を形成した。これに電極としてアルミニウムを真空蒸着し、エレクトロルミネッセント素子を作成した。ITOガラスを正極、アルミニウムを負極として5Vの直流電圧を印加したところ、ポリ（パラフェニレンビニレン）のみの単層エレクトロルミネッセンス素子と

比較して、発光輝度が約20%向上した。

【0038】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明によればn型ドーピング可能なポリ（アルキル置換-2,5-ピリミジンジイル）ならびにそれをドーピングした導電性高分子が得られる。更に、この得られた高分子は多くの有機溶媒に可溶で電極、基板等との接着性が良好で成膜が容易であり、導体、半導体、光学材料、帯電防止材料など、機能性材料として用いることができ、電池、表示素子、OPC電極、修飾電極、エレクトロクロミック素子、エレクトロルミネッセント素子、非線形光学素子、有機太陽電池、有機トランジスタなど、各種のデバイスへの応用が可能である。

【0039】特に、本n型導電性高分子を用いたエレクトロルミネッセント材料は発光輝度が高く、有用な性能を有している。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平7-196780
【公開日】平成7年8月1日(1995.8.1)
【年通号数】公開特許公報7-1968
【出願番号】特願平5-352789
【国際特許分類第7版】

C08G 61/12 NLJ
C09K 9/02

【FI】

C08G 61/12 NLJ
C09K 9/02 Z

【手続補正書】

【提出日】平成12年3月14日(2000.3.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶媒可溶性で賦形性に優れ、耐熱性があり、基板面との高い接着性を有し、かつ良好なn型ドーピング能を有する新規なバイ共役系導電性高分子とその合成法に関するものである。バイ共役系導電性高分子は特徴ある物理的、電気的特性を有し、電池、表示素子、発光素子、光電変換素子、センサー、OPC電極、修飾電極、太陽電池、トランジスタ等各種デバイスに有用である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】[2, 5-ジブロモ-3-メチルピリミジンの合成] 不活性雰囲気にした反応容器に48%臭酸10mlを入れ、-5℃に冷却した。1.88g(10.0mmol)の2-アミノ-4-メチル-5-ブロモピリミジンを加え、30分搅拌した。臭素1.17mlを滴下、30分搅拌した。亜硝酸ナトリウム水溶液(亜硝酸ナトリウム1.93g、蒸留水2.6ml)を滴下、1時間搅拌した。反応溶液を室温に戻し、更に1時間搅拌した。液温が20℃を越えないように水酸化ナトリウム水溶液で弱塩基性にした。クロロホルムで抽出、有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水し、溶媒留去後、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、酢酸エチル：ヘキサン=1:9)で精製して、1.61g(6.4mmol)

1)の黄色固体である2, 5-ジブロモ-4-メチルピリミジンを得た。¹H-NMR測定による結果は次のとおりである; 2.45ppm(singlet)(メチル基の水素)、8.22ppm(singlet)(ピリミジン環6位の水素)。元素分析の結果は理論値と許容誤差の範囲で一致していた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】[ポリ(4-メチル-2, 5-ピリミジンジール)の合成] 不活性雰囲気中の反応容器に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル0.74g(2.69mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド30ml、2, 2'-ビピリジン0.406g(2.60mmol)、1, 5-シクロオクタジエン0.466mlをこの順序で加え、搅拌した。別の容器を不活性雰囲気にし、2, 5-ジブロモ-4-メチルピリミジン0.504g(2.00mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド10mlを加え、搅拌、溶解した。この2つの溶液を混合し、不活性雰囲気を保ちつつ、60℃で48時間加熱した。反応溶液をアンモニア水に注ぎ、搅拌洗浄した。沈殿を濾取してアンモニア水、メタノールで洗浄を繰り返した。最小限の蟻酸に溶解させ、アンモニア水に滴下して再沈殿を行った。得られた固体をエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水溶液で洗浄した。最後にメタノールで洗浄して、減圧乾燥してポリ(4-メチル-2, 5-ピリミジンジール)0.15g(収率80%)を得た。クロロホルムに溶解し、GPC測定したところ、平均分子量9500の高分子であった。¹H-NMR測定による結果は次のとおりである; 1.3ppm(メチル基の水素)、8.1ppm(ピリミジン環6位の水素)。元素分析の結果は次のとおり; 炭素64.

83% (理論値65.21%)、水素4.97% (理論値4.38%)、窒素29.69% (理論値30.41%)、酸素0.01%以下。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】 (実施例6)

[化学的n型ドーピング] 実施例4で得たポリ(4-メ

チル-2,5-ピリミジンジイル)を厚さ1 μ mの均一なフィルムに加工して、ナトリウムナフタレニドのテトラヒドロフラン溶液に8時間浸透して、その後50℃で1時間減圧乾燥し、ナトリウムによるn型ドーピングを行った。このドーピングした試料の電気伝導度を4端子法によって測定した。その結果、ドーピング前の試料の電気伝導度 1×10^{-8} S/cm以下であるのに対して、ドーピング後の試料は 1×10^{-3} S/cmであった。